

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-277825 (Reference 5)
(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl. C04B 35/495
C04B 35/46
H01B 1/08

(21)Application number : 06-107363 (71)Applicant : NIPPON CEMENT CO LTD
(22)Date of filing : 12.04.1994 (72)Inventor : SHIMOJIMA HIROMASA
TSUKAMOTO KEIZO
YAMAGISHI SENJO

(54) ELECTRIC CONDUCTIVE CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electric conductive ceramic having a lower constant volume resistivity than a carbon-added resin, etc.

CONSTITUTION: A mixture of TiO₂ powder with 0.01-10mol% M₂O₅ (M is at least one among Nb, sb and Ta) powder is dried, compacted and fired at 1,000-1,400° C in the air to obtain the objective electric conductive TiO₂ ceramic having 103-10100.Ωcm volume resistivity. In other way, a mixture of Al₂O₃ powder with 1-70mol% TiO₂ powder and 0.005-2mol% M₂O₃ powder with 1-70mol% TiO₂ powder and 0.005-2mol% M₂O₅ powder is dried, compacted and fired at 1,300-1,500° C in the air to obtain the objective electric conductive Al₂O₃ ceramic having 103-10120.Ωcm volume resistivity or this electric conductive Al₂O₃ ceramic is further heat-treated at 1,000-1,200° C in the air to obtain the objective electric conductive Al₂O₃ ceramic having 106-109 Ωcm volume resistivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.11.2004
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT
PUBLICATION (Kokai) NO. 7-277825 (Reference 5)

(For bibliographic dates and summary, please refer to
English abstract.)

[SCOPE OF CLAIM FOR PATENT]

[Claim 1] A conductive ceramic which is produced by
mixing, drying and shaping powders, and firing the shaped
mixture characterized in that the powders are composed of
 TiO_2 powder and M_2O_5 powder wherein M is at least one of Nb,
Sb and Ta.

[Claim 4] A conductive ceramic which is produced by
mixing, drying and shaping powders, and firing the shaped
mixture characterized in that the powders are composed of
 Al_2O_3 powder, TiO_2 powder and M_2O_5 powder wherein M is at
least one of Nb, Sb and Ta.

[Claim 6] The conductive ceramic according to claims 4
or 5 characterized in that the firing is performed at a
temperature of 1300 to 1500 °C.

[Claim 7] The conductive ceramic according to claims 4
or 5 characterized in that the firing is performed at a
temperature of 1300 to 1500 °C, and then at a temperature of
1000 to 1200 °C.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0012]

The ceramic of claim 6 has a volume resistivity of 10^3 to $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$, and the value is adjustable based on the ratio of powders to be used.

[0013]

According to the invention of claim 7, a range of a volume resistivity can be narrowed down to 10^6 to $10^9\Omega\cdot\text{cm}$. This shows that the ratio of powders and sintering temperature has a smaller effect on the resistivity of the final ceramics.

[0014]

The volume resistivity of the present ceramic depends on amount of M_2O_3 and sintering temperature, while the volume resistivity of a resin comprising carbon powder depends on the amount and dispersion state of the carbon powder. Therefore, the volume resistivity of present ceramic is more stable than that of a carbon powder-comprising resin.

(Attorney added underlines)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-277825

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/495				
35/46				
H 0 1 B 1/08				
			C 0 4 B 35/ 00	J
			35/ 46	Z
			審査請求 未請求 請求項の数7	書面 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-107363

(22)出願日 平成6年(1994)4月12日

(71)出願人 000004190

日本セメント株式会社

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72)発明者 下嶋 浩正

東京都北区浮間1-3-1-515

(72)発明者 塚本 恵三

千葉県船橋市習志野台1-32-22-301

(72)発明者 山岸 千丈

東京都杉並区荻窪2-17-4

(54)【発明の名称】 導電性セラミックス

(57)【要約】

【目的】 カーボンなどを含有させた樹脂よりも体積抵抗率が低く、しかも一定している導電性を有したセラミックスを提供すること。

【構成】 TiO_2 粉末に0.01~10mol%の M_2O_5 ($M=Nb, Sb$ 又は Ta のうち少なくとも1種)粉末を加えて混合、乾燥、成形した後、大気中にて1000~1400℃で焼成し、体積抵抗率を $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot cm$ とした TiO_2 の導電性セラミックス
また、 Al_2O_3 粉末に1~70mol%の TiO_2 粉末及び0.005~2mol%の M_2O_5 粉末を加えて混合、乾燥、成形した後、大気中にて1300~1500℃で焼成し、体積抵抗率を $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ とした Al_2O_3 の導電性セラミックス。さらにこの Al_2O_3 の導電性セラミックスを、大気中にて1000~1200℃で熱処理し、体積抵抗率を $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot cm$ とした Al_2O_3 の導電性セラミックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末を混合、乾燥、成形し、その成形体を焼成して成るセラミックスにおいて、該粉末が、 TiO_2 粉末と M_2O_5 ($M=Nb$ 、 Sb 又は Ta のうち少なくとも1種)粉末からなることを特徴とする導電性セラミックス。

【請求項2】 M_2O_5 粉末の含有量が、 TiO_2 粉末に対し0.01~10mol%であることを特徴とする請求項1記載の導電性セラミックス。

【請求項3】 成形体の焼成が、大気中にて1000~1400℃で焼成することを特徴とする請求項1又は2記載の導電性セラミックス。

【請求項4】 粉末を混合、乾燥、成形し、その成形体を焼成して成るセラミックスにおいて、該粉末が、 Al_2O_3 粉末、 TiO_2 粉末及び M_2O_5 ($M=Nb$ 、 Sb 又は Ta のうち少なくとも1種)粉末からなることを特徴とする導電性セラミックス。

【請求項5】 TiO_2 粉末及び M_2O_5 粉末の含有量が、 Al_2O_3 粉末に対し1~70mol%及び0.005~2mol%であることを特徴とする請求項4記載の導電性セラミックス。

【請求項6】 成形体の焼成が、大気中にて1300~1500℃で焼成することを特徴とする請求項4又は5記載の導電性セラミックス。

【請求項7】 成形体の焼成が、大気中にて1300~1500℃で焼成した後、さらに1000~1200℃で熱処理することを特徴とする請求項4又は5記載の導電性セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セラミックスに関し、特に導電性セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】 IC基板などの電気部品は、絶縁性が必要な反面、静電破壊を起こすという問題がある。そのため、静電気対策としては、絶縁性の高い材料の電気抵抗を低くすることにより対応している。用いる材料のうちセラミックスでは電気抵抗を下げるのが難しいため、簡単に電気抵抗を下げられる主にカーボン粉末を分散させて電気抵抗を下げた樹脂が使用されている。

【0003】 このようなカーボン粉末を分散させた樹脂の電気抵抗は、樹脂中のカーボン粉末の量とカーボン粉末同士の接触面積に依存する。そのため、樹脂の電気抵抗の大きさは、カーボン粉末の樹脂中への混入量とその分散度合いによって決まる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来より使用されているカーボン粉末を分散させた樹脂は、樹脂中に混入するカーボン粉末が凝集して均一に分散しないことから、カーボン粉末の量が同じでも分散の度合いに大き

なばらつきが生じる。その結果としてカーボンの混入量が一定であっても樹脂の電気抵抗が大きくばらついて変動し、一定の電気抵抗値(体積抵抗率)を持つ樹脂が得にくいため、静電気対策用としての樹脂の使用には問題が生じていた。

【0005】 本発明は、上述した電気部品に使う静電気対策用に用いる樹脂が有する課題に鑑みなされたものであって、その目的は、樹脂に代えて体積抵抗率が低く、しかも一定している導電性を有したセラミックスを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成するため、 TiO_2 粉末に M_2O_5 ($M=Nb$ 、 Sb 又は Ta のうち少なくとも1種)粉末を加えて混合、乾燥、成形、焼成すれば TiO_2 の導電性セラミックスになるとの知見を得て本発明を完成した。

【0007】 また、上記の TiO_2 粉末と M_2O_5 ($M=Nb$ 、 Sb 又は Ta のうち少なくとも1種)との粉末を、さらに Al_2O_3 粉末に加えて同様に混合、乾燥、成形、焼成すれば Al_2O_3 の導電性セラミックスが得られるとの知見も得た。

【0008】 上記 TiO_2 粉末に M_2O_5 粉末を加える場合、 M_2O_5 粉末の含有量としては、 TiO_2 粉末に対し0.01~10mol%であるとした(請求項2)。0.01mol%より少ないと体積抵抗率は $10^{11}\Omega\cdot cm$ より高くなり、絶縁性が高くなって静電気対策用の材料として用いるのは好ましくない。また、10mol%より多くなると M_2O_5 の体積割合が高くなって、体積抵抗率が一定しなくなりしかも $10^3\Omega\cdot cm$ を割るようになってしまう。

【0009】 上記粉末を混合、乾燥、成形した後の焼成としては、大気中にて1000~1400℃の温度で焼成することとした(請求項3)。大気中で焼成するのは、還元雰囲気下で焼成すると焼結体中の TiO_2 に酸素欠陥が生じて焼結体の体積抵抗率が低くなりすぎるためである。また、焼成温度を1000℃より低くすると焼結が不十分となり、1400℃を越えると粒子が異常に成長して焼結体の強度が低くなり、いずれも製品として使用できない。

【0010】 また、上記 Al_2O_3 粉末に TiO_2 粉末及び M_2O_5 粉末を加える場合、 TiO_2 粉末及び M_2O_5 粉末の含有量としては、 Al_2O_3 粉末に対し1~70mol%及び0.005~2mol%であるとした(請求項5)。 TiO_2 粉末及び M_2O_5 粉末の含有量が1mol%及び0.005mol%より少ないと体積抵抗率が高くなりすぎ、70mol%及び2mol%より多いと体積抵抗率が一定せずまた $10^3\Omega\cdot cm$ を割ってしまう。

【0011】 これら粉末を混合、乾燥、成形した後の焼成としては、大気中にて1300~1500℃の温度で

焼成することとした（請求項6）。大気中で焼成するのは、前述と同じく還元雰囲気下では体積抵抗率が低くなりすぎ、また焼成温度を1300℃より低くすると焼結が不十分となり、1500℃より高くすると焼結体の強度が弱くなって前述と同様製品として使用できない。

【0012】こうして作製されたセラミックスは導電性セラミックスとなる。TiO₂の導電性セラミックスの場合は、M₂O₅粉末の含有量を上記の範囲にすれば体積抵抗率は10³~10¹⁰Ω・cmとなり、また、Al₂O₃の導電性セラミックスの場合は、TiO₂粉末とM₂O₅粉末の含有量を同様上記の範囲にすれば体積抵抗率は10³~10¹²Ω・cmとなる。そして、含有するM₂O₅粉末、またはTiO₂粉末及びM₂O₅粉末の含有量を加減することにより、体積抵抗率の大きさを適宜調整することができるので、所望の体積抵抗率を持つ導電性セラミックスを簡単に得ることができる。

【0013】また、上記で作製したAl₂O₃の導電性セラミックスを、さらに大気中で1000~1200℃の温度で熱処理することとした（請求項7）。この熱処理により体積抵抗率が10⁶~10⁹Ω・cmとなり、熱処理前に比べて体積抵抗率の巾を狭くすることができる。このことは、Al₂O₃粉末に含むTiO₂粉末及びM₂O₅粉末の含有量が多少変動しても、あるいは焼成温度が多少変動しても体積抵抗率は変動しないことを示していることになる。つまり体積抵抗率がより一定なものが得られることになる。1000℃より低い温度で熱処理しても変わらず、また1200℃より高い温度で熱処理すると体積抵抗率が高くなってしまふ。

【0014】従来の樹脂に比べて、本発明で作製した導電性セラミックの方が体積抵抗率が一定であるのは、樹脂では混入するカーボン粉末の量と分散の度合いで体積抵抗率が左右されるが、本発明のTiO₂の導電性セラミックスでは、M₂O₅の量と焼成温度に依存しているからである。これは、M₂O₅粉末の量と焼成温度を一定にすれば、それに応じてセラミックスを構成している個々の粒子が一定の導電性を有することによる。このことから、M₂O₅の量は正確に量れるので一定にできるし、また焼成温度もかなり正確に一定にすることができるので、M₂O₅の量と焼成温度を決めればそれに応じた一定の体積抵抗率を持つ導電性セラミックスを得ることができることになる。Al₂O₃の導電性セラミックスの場合も同じである。

【0015】また、セラミックスを構成している導電性の粒子の他にその導電性の粒子よりもより低い体積抵抗率を有する粒子が余分に必要以上に入り込むと、樹脂と同じくその低い導電性を持った粒子の分散性だけに体積抵抗率の大きさが左右されることになる。そのため、TiO₂粉末にM₂O₅粉末を多く入れすぎると、あるいはAl₂O₃粉末にTiO₂粉末及びM₂O₅粉末を多く入れすぎると体積抵抗率が一定しなくなることに

る。

【0016】以上の通り、TiO₂粉末にM₂O₅（M=Nb、Sb又はTaのうち少なくとも1種）粉末を、あるいはAl₂O₃粉末にTiO₂粉末とM₂O₅粉末を加えて混合、乾燥、成形、焼成すれば、体積抵抗率が低く一定した導電性セラミックスが得られる。またこのセラミックスは、有機物である樹脂に比べ耐熱性に極めて優れているため、高電圧を印加しても発熱による熱変形がほとんどない利点があり、さらに、負荷する印加電圧の違いによる体積抵抗率の変化が小さいことから、例えば何等かの理由で印加電圧が変動しても体積抵抗率の変動に与える影響が少ない利点もある。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明をより詳細に説明する。

【0018】（実施例1~10）

（1）TiO₂の導電性セラミックスの作製

TiO₂の粉末原料に対し、Nb₂O₅の粉末原料、Sb₂O₅の粉末原料、またはTa₂O₅の粉末原料を表1となるように配合し、それらをIPA（イソプロピレンアルコール）中に浸漬してボールミルで混合した。得られたスラリーをエバポレータにより乾燥し、100メッシュの篩に通した粉末を成形した後、大気中で1000~1400℃で3時間焼成してTiO₂の導電性セラミックスを作製した。

【0019】（実施例11~19）

（2）Al₂O₃の導電性セラミックスの作製

Al₂O₃の粉末原料に対し、TiO₂の粉末原料にさらにNb₂O₅の粉末原料、Sb₂O₅の粉末原料、またはTa₂O₅の粉末原料を表2となるように配合し、それらをIPA中に浸漬してボールミルで混合した。得られたスラリーをエバポレータにより乾燥し、100メッシュの篩に通した粉末を成形した後、大気中で1300~1500℃で3時間焼成してAl₂O₃の導電性セラミックスを作製した。

【0020】（実施例20~28）

（3）Al₂O₃の導電性セラミックスの熱処理

上述で作製したAl₂O₃の導電性セラミックスの体積抵抗率を測定した後、さらに大気中で表3に示す温度で熱処理した。

【0021】（4）評価

得られた導電性セラミックスの体積抵抗率を、表1、2及び3に示す印加電圧を負荷して2端子法により測定した。それらの結果を表1、2及び3に示す。

【0022】（比較例1~3）比較のために、表1のようにNb₂O₅粉末の含有量を本発明の範囲外にした場合、即ち加えなかった場合（比較例1）、多く加えた場合（比較例2）または焼成温度を1000℃より低くした場合（比較例3）の導電性セラミックスを実施例と同じ方法で作製し、評価した。それらの結果を表1に示

す。

【0023】（比較例4～5）また比較のために、表2のように Al_2O_3 粉末に対し、 TiO_2 粉末と Nb_2O_5 粉末の含有量を本発明の範囲外にした場合、即ち加えた量が少なくさらに焼成温度を高くした場合（比較例4）、多く加えた場合（比較例5）の導電性セラミックスを実施例と同じ方法で作製し、評価した。それらの結*

*果を表2に示す。

【0024】（比較例5～6）さらにまた比較のために、実施例11及び15で作製した導電性セラミックスをさらに表3で示す温度で実施例と同じ方法で熱処理し、評価した。それらの結果を表3に示す。

【0025】

【表1】

		X mol%	焼成温度 ℃	印加電圧 V	体積抵抗率 $\Omega \cdot cm$
実 施 例	1	0.01	1000	1000 500 100	1.1×10^{10} 1.1×10^{10} 1.0×10^{10}
	2	0.1	1100	1000 500 100	2.5×10^8 2.5×10^8 2.5×10^8
	3	1.0	1200	1000 500 100	2.3×10^8 2.3×10^8 2.2×10^8
	4	10.0	1000	1000 500 100	9.2×10^4 9.2×10^4 9.1×10^4
	5	0.1	1080	1000 100	1.1×10^8 1.1×10^8
	6	1.0	1250	1000 100	3.6×10^8 3.4×10^8
	7	10.0	1250	1000 100	9.2×10^8 9.0×10^8
	8	0.1	1100	1000 100	2.1×10^7 2.0×10^7
	9	1.0	1400	1000 100	6.9×10^8 6.8×10^8
	10	10.0	1100	1000 100	1.5×10^8 1.5×10^8
比 較 例	1	0.00	1150	1000 500 100	6.5×10^{11} 6.5×10^{11} 6.5×10^{11}
	2	20.0	1200	1000	6.0×10^8
	3	1.0	900	緻密化せず	—

【注】X：実施例1～4、比較例1～3は TiO_2 に対する Nb_2O_5 の含有量
 実施例5～7は TiO_2 に対する Sb_2O_3 の含有量
 実施例8～10は TiO_2 に対する Ta_2O_5 の含有量

【0026】

【表2】

		X mol%	Y mol%	焼成温度 ℃	印加電圧 V	体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$
実 施 例	11	1.0	0.005	1500	1000	5.6×10^{11}
	12	20.0	0.5	1420	500	7.9×10^9
	13	40.0	0.8	1350	1000	4.1×10^5
	14	60.0	1.8	1380	500	8.5×10^8
	15	70.0	2.0	1310	1000	2.5×10^8
	16	10.0	0.01	1400	1000	5.6×10^{10}
	17	40.0	1.5	1350	500	3.7×10^5
	18	40.0	1.0	1400	1000	1.2×10^5
	19	60.0	1.9	1300	500	5.2×10^8
比 較 例	4	0.5	0.002	1600	1000	2.8×10^{12}
	5	80.0	3.0	1400	1000	9.1×10^8

【注】 X : 実施例、比較例とも Al_2O_3 に対する TiO_2 の含有量
 Y : 実施例 11~15、比較例 4~5 は Al_2O_3 に対する Nb_2O_5 の含有量
 実施例 16~17 は Al_2O_3 に対する Sb_2O_3 の含有量
 実施例 18~19 は Al_2O_3 に対する Ta_2O_5 の含有量

【0027】

【表3】

		X mol%	Y mol%	焼成温度 ℃	熱処理温度 ℃	印加電圧 V	体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$
実 施 例	20	1.0	0.005	1500	1000	1000	3.0×10^8
	21	20.0	0.5	1420	1150	500	6.1×10^8
	22	40.0	0.8	1350	1110	1000	4.0×10^6
	23	60.0	1.8	1380	1050	500	1.2×10^9
	24	70.0	2.0	1310	1180	1000	9.1×10^8
	25	10.0	0.01	1400	1100	1000	4.8×10^8
	26	40.0	1.5	1350	1200	500	2.8×10^7
	27	40.0	1.0	1400	1200	1000	3.9×10^7
	28	60.0	1.9	1300	1100	500	6.8×10^8
比 較 例	6	1.0	0.005	1500	900	1000	5.6×10^{11}
	7	70.0	2.0	1310	1300	1000	9.1×10^8

【0028】 表1から明らかなように、実施例1~10においては、 TiO_2 粉末に対し M_2O_5 ($\text{M}=\text{Nb}$ 、 Sb 又は Ta のうち少なくとも1種) 粉末の含有量と焼成温度が本発明の範囲内にあるので、 TiO_2 セラミックスの体積抵抗率はいずれも $10^3 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあり、 M_2O_5 粉末を含まない時の体積抵抗率

($10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上) より低くなって導電性を示していた。なお、実施例2の組成と焼成温度で導電性セラミックスを別に10個作り、その体積抵抗率を測定したところ、 $2.0 \sim 2.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあり一定していた。

【0029】 また、表2から明らかなように実施例11

9

～19においても、 Al_2O_3 粉末に対し TiO_2 粉末及び M_2O_5 粉末の含有量と焼成温度が本発明の範囲内にあるので Al_2O_3 セラミックスの体積抵抗率は $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ の範囲にあり、同様 TiO_2 粉末と M_2O_5 粉末を含まない時の体積抵抗率 ($10^{14} \Omega \cdot cm$ 以上) より低くなって導電性を示していた。なお、 TiO_2 セラミックスと同様に実施例13と同じ組成と焼成温度で導電性セラミックスを別に10個作り、その体積抵抗率を測定したところ、 $3.9 \sim 4.2 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ の範囲にありこれも一定していた。

【0030】さらにまた、表3から明らかなように実施例20～27においては、表2の実施例での体積抵抗率が $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot cm$ であったのが、それを熱処理することにより $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot cm$ と範囲が狭くなっていた。

【0031】これに対して本発明の範囲外、即ち、 TiO_2 粉末に対する Nb_2O_5 粉末の含有量が範囲外の比

10

較例1～2においては、体積抵抗率が $10^{11} \Omega \cdot cm$ を超えていたり、 $10^3 \Omega \cdot cm$ を下回っていた。また焼成温度が900℃の比較例3では焼結しなかった。また、 Al_2O_3 粉末に対し TiO_2 粉末及び M_2O_5 粉末の含有量が範囲外の比較例4～5においては、体積抵抗率が高すぎたり、低すぎたりしている。これをさらに熱処理しても比較例6～7に示すように体積抵抗率は変わらず、また $10^9 \Omega \cdot cm$ を上回っていた。

【0032】

10 【発明の効果】以上の通り、本発明にかかる組成と焼成温度で作製されたセラミックスは、 TiO_2 の導電性セラミックス、または Al_2O_3 の導電性セラミックスとなり、この導電性セラミックスはその組成と焼成温度を変えることにより、容易に所望の体積抵抗率を有するセラミックスが得られ、しかも有する体積抵抗率のばらつきが小さく一定のため、静電気対策用に問題なく用いることができる。